

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

jc971 U.S. PTO
10/091314
03/06/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-196080

[ST.10/C]:

[JP2001-196080]

出 願 人

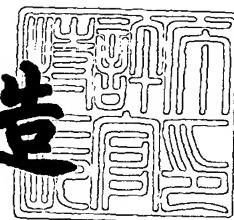
Applicant(s):

ザ・インクテック株式会社

2002年 2月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3004543

【書類名】 特許願

【整理番号】 IN0616

【提出日】 平成13年 6月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 01/68

【発明の名称】 感光性組成物

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・インクテック株式会社内

 【氏名】 小松 利夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 ザ・インクテック株式会社内

 【氏名】 新田 健彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000183923

 【氏名又は名称】 ザ・インクテック株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077698

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

 【識別番号】 100098707

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107788

 【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715036

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重クロム酸塩および／またはクロム酸塩と、ポリビニルアルコールと、多価アルコールとを水中に含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 2】 多価アルコールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 3】 多価アルコールの分子量または重量平均分子量が 4 0 0 以下である請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】 ポリビニルアルコールが平均重合度 3 0 0 ～ 3 0 0 0 で、かつ鹸化率が 7 0 . 0 ～ 9 9 . 9 モル％である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 5】 ポリビニルアルコール 1 0 0 重量部に対して多価アルコールが 5 ～ 3 0 重量部の割合で含まれている請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 6】 さらに防腐剤を含有する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物を使用することを特徴とするシャドウマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、（重）クロム酸塩／ポリビニルアルコール（以下 P V A という）系感光性組成物（以下 P V A 系感光性組成物という）に関し、さらに詳しくは感度が向上し、該感光性組成物を使用する用途において製品の生産性を向上させることができる P V A 系感光性組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、P V A系感光性組成物は、凸版、平凹版、スクリーン版などの刷版の製造や、フォトエッチング加工におけるレジスト材などとして広く使用されてきた。しかしながら、P V A系感光性組成物は、露光光源光に対して感度が低く、このために、使用時において露光時間を長くしたり、露光照射エネルギーを高くしなければ、印刷製版やフォトエッチング製品の生産性が上がらないという問題がある。

【 0 0 0 3 】

特に、近年、P V A系感光性組成物は、カラーブラウン管のシャドウマスクを作製する際、カゼイン系感光性組成物とともにレジスト材として使用されているが、その感度が低いために、前記シャドウマスクの大量生産において生産性が上がらないという問題がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、従来のP V A系感光性組成物が有する優れた解像度を保持したまま、優れた感度を有し、露光時間を短縮させて製品の生産性を向上させることができるP V A系感光性組成物、および該感光性組成物を用いるシャドウマスクの製造方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、重クロム酸塩および／またはクロム酸塩と、ポリビニルアルコールと、多価アルコールとを水中に含有することを特徴とする感光性組成物を提供する。

【 0 0 0 6 】

本発明者は、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、従来のP V A系感光性組成物に多価アルコールをさらに含有させることにより、感度を著しく向上させることができ、該感光性組成物を用いることで、シャドウマスクなどの製品の製造に際し、生産性を著しく向上させることができることを見出した。

【 0 0 0 7 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明の感光性組成物は、従来のPVA系感光性組成物にさらに多価アルコールを適当量添加させたことを特徴としている。

【 0 0 0 8 】

本発明において被膜形成材として使用するPVAは、従来公知のPVA系感光性組成物に使用されているPVAと同様であるが、好ましいPVAは、その平均重合度300～3000で、かつ鹼化率が70.0～99.9モル%、好ましくは平均重合度500～1000、鹼化率が80.0～88.0モル%のものであり、これらのPVAは公知の製造方法で製造することができ、また、市場から入手して本発明で使用するすることができる。PVAの水中における濃度5～20重量%が好ましい。

【 0 0 0 9 】

PVAの平均重合度が上記上限を越える場合には、得られる感光性組成物の粘度が高くなりすぎて、シャドウマスク用などの金属基板への塗布性が悪くなり、一方、上記下限未満の場合には、逆に得られる感光性組成物の粘度が低過ぎて十分な厚さのレジスト膜が得られない。鹼化率が上記下限未満の場合には、PVAの水に対する溶解性が低下する。このようなPVAは通常水溶液（濃度10重量%）として使用する。

【 0 0 1 0 】

また、本発明のPVA系感光性組成物において、感光剤として使用する重クロム酸塩および／またはクロム酸塩は、従来のPVA系感光性組成物に使用されているものと同様でよく、例えば、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸カリウム、クロム酸ナトリウムなどが挙げられる。

【 0 0 1 1 】

本発明を特徴づける多価アルコールは、分子内に少なくとも2個の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコー

ル、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオールなどの α -グリコール；ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリメチレングリコール、1, 3-ブチレングリコールなどの β -グリコール；1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのその他のジオールが挙げられる。

【0012】

また、分子内に3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ブタン-1, 2, 3-トリオール、2-メチルプロパン-1, 2, 3-トリオール、ペンタン-2, 3, 4-トリオール、2-メチルブタン-1, 2, 3-トリオール、ヘキサン-2, 3, 4-トリオール、2-エチルブタン-1, 2, 3-トリオールなどの置換グリセリンなどの3価アルコール、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリトリット、ソルビットなどが挙げられる。

【0013】

前記の多価アルコールは、分子量または重量平均分子量が400以下で、常温にて液体もしくは固体で、水に容易に溶解するものが良い。特に好ましい多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0014】

上記多価アルコールの分子量または重量平均分子量が400を越える場合には、得られる感光性組成物の金属基板に対する塗布性が低下して、均一なレジスト膜が得られず、露光後、レジスト膜を水にて現像する場合に、現像ムラが発現する。

【 0 0 1 5 】

また、前記の多価アルコールは、得られる感光性組成物の感度向上を目的として使用するため、得られるレジスト膜を所望のパターンを介してキセノン、超高圧水銀灯などの紫外線光源（波長 3 5 0 ～ 4 5 0 n m）にて露光する時点において、レジスト膜中に少なくとも一部が残留していることが必須条件である。多価アルコールは全て沸点が水よりも高く、1 0 0℃以上であるので、組成物を金属基板に塗布および乾燥した後もレジスト膜中に残留する。

【 0 0 1 6 】

前記の多価アルコールによるレジスト膜の感度の向上は、下記のとおりと推定される。すなわち、重クロム酸塩および／またはクロム酸塩の光活性種である酸性クロム酸イオンの 6 価クロムが光還元して 3 価クロムとなる光化学反応と、3 価クロムが引き続き非共有電子対をもつ P V A の水酸基に配位結合を作り、橋かけする反応の過程において、多価アルコールが、その保湿作用により光活性種である酸性クロム酸イオンの発生を促進または光還元をより促進すると推定される。

【 0 0 1 7 】

前記の多価アルコールは、前記の P V A 水溶液に添加してもよく、また、重クロム酸塩および／またはクロム酸塩を含む P V A 水溶液に添加してもよく、添加方法に関しては特に限定するものではない。前記多価アルコールの前記 P V A に対する配合割合は、P V A 1 0 0 重量部に対して多価アルコールが 5 ～ 3 0 重量部、好ましくは 5 ～ 2 0 重量部である。

【 0 0 1 8 】

多価アルコールの配合割合が上記上限を越える場合には、得られるレジスト膜にベタツキが発現して紫外線光源を使用して露光する時に、レジスト膜が露光用のパターンフィルムと接着したり、レジスト膜の感度が上昇し過ぎて、レジスト膜の感度の調整が困難になり、一方、その割合が、上記下限未満の場合には、得られるレジスト膜の感度が所望の感度にまで向上しない。多価アルコールの添加量は、所望の露光量でステップ感度が 5 段程度になるように調整する。

【 0 0 1 9 】

本発明の好ましい実施形態では、上記の本発明の感光性組成物に防腐剤を添加する。防腐剤としては、微生物などの繁殖による感度阻害防止を目的として必要に応じて添加されるものであり、防腐剤としては、従来公知の何れの防腐剤も使用できる。防腐剤は、本発明の感光性組成物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 重量部の割合で添加するのが好ましい。また、本発明の感光性組成物は、必要に応じて本発明の目的を妨げない範囲において、該感光性組成物の金属基板へのコーティング適性、レベリング性の向上および消泡性の目的で、従来公知のノニオン界面活性剤などの添加剤を添加することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の感光性組成物の用途の 1 例としてはシャドウマスクの製造が挙げられる。シャドウマスクの製造方法は次の第一～五工程からなっている。第一工程は、脱脂処理された金属基板、例えば、鉄を主成分とする低炭素アルミキルド冷延鋼板、鉄およびニッケルを主成分とする合金（3 6 ニッケル－鉄アンバー合金）などに、本発明の感光性組成物（2 0 重量%水溶液）を公知のコーティング方法、例えば、浸漬法、カーテンコート、ロールコート、スプレイコート、スピンコート、フローコートなどの方法で塗布し、乾燥スピード 5 ~ 1 0 m / m i n、熱風乾燥や遠赤外線乾燥により 5 0 ~ 9 0 ℃の雰囲気下で、2 ~ 5 分間乾燥し、乾燥膜厚 2 ~ 5 0 μ m、好ましくは 5 ~ 6 μ m 程度に調製する。乾燥温度はレジスト膜中の水分を除去し、前記の多価アルコールがレジスト膜中に残留し、レジスト膜にタックが残らない 5 0 ~ 9 0 ℃が好ましい。

【 0 0 2 1 】

第二工程は、上記工程のレジスト膜に所望の露光用のパターンを介して、キセノンや超高圧水銀灯などの紫外線光源により 5 0 0 ~ 6 0 0 0 m J / c m²（4 0 5 ~ 4 3 6 n m）で金属基板の両面を露光する。露光照度、積算露光量は、レジスト膜の膜厚や光源灯の種類などによって適宜選択できる。本発明の感光性組成物から得られるレジスト膜の感度は、従来の P V A 系感光性組成物の感度の 2 ~ 3 0 倍程度となる。感度が前記上限を越える場合には、露光量のコントロールが困難になり、一方、上記下限未満の場合には、従来の P V A 系感光性組成物を使用した場合に比べて、感度向上効果が少なく、従って製品の生産性が上がらな

い。

【 0 0 2 2 】

第三工程は、上記露光後、20～50℃の純水、硬水あるいは軟水などを使用して、公知のスプレイ式、パドル式、浸漬法などの方法を用いてレジスト膜を現像し、エッチングマスクを形成する。好ましくはスプレイ式が挙げられる。現像温度が上記上限を越える場合には、過剰現像が発現し、一方、現像温度が上記下限未満の場合には現像速度が低下する。

【 0 0 2 3 】

第四工程は、上記のエッチングマスクを無水クロム酸の3重量%水溶液に浸漬後、120～150℃にて熱処理することによって硬膜処理し、硬膜処理後、エッチングマスクで被覆されていない金属基板の両面を、公知のスプレイ法、浸漬法などの方法により、塩化第2鉄の40～50重量%水溶液などの酸性エッチング液によって40～80℃でエッチング処理する。エッチング方法は、特に限定するものではないが、サイドエッチが少なく、一般的にエッチング速度が速いスプレイ法が好ましく、必要に応じて超音波照射を併用できる。

【 0 0 2 4 】

上記のエッチング方法によるエッチングは、金属基板の両面から同時にエッチングを行い、エッチングパターンの凹部の孔を同時に貫通させる一段エッチング、または、金属基板の両面から同時にエッチングを行い、次にエッチングされた凹部の未貫通の孔の片面に、耐酸性エッチング性の防食剤、例えば、アルカリ可溶性の紫外線硬化型樹脂、ホットメルト系樹脂などをロールコート、フローコート、バーコートなどの方法で孔埋めして凹部の未貫通の孔の片面を被覆し、被覆されていない反対面の凹部の孔を前記のエッチング液によって再度エッチングを行い、凹部の未貫通の孔を貫通させる二段エッチング、あるいは金属基板の片面をマスキングフィルムで被覆し、金属基板の反対面をエッチングし、エッチングされた凹部の未貫通部の孔を上記の防食剤にて同様の方法で穴埋めし、次にマスキングフィルムで被覆された金属基板面を同フィルムを剥離した後、エッチングして凹部の孔を形成して、先にエッチングされた凹部の未貫通部の孔と貫通させる二段エッチング方法のいずれかによってエッチングすることができる。

【 0 0 2 5 】

第五工程は、上記エッチング完了後、金属基板上のエッチングマスクおよび防食剤を60～100℃に加熱した水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ性の剥離液を使用し、必要に応じて次亜塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウムなどの酸化剤を添加して、スプレー法、浸漬法などによって除去する。除去後、水洗処理してシャドウマスクが得られる。

【 0 0 2 6 】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中「部」または「%」とあるのは重量基準である。また、本発明の感光性組成物の調製は下記の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

実施例 1 ～ 6 （感光性組成物の調製方法）

水90部にPVA（鹸化率88.0モル%、平均重合度500）を10部溶解させ、この水溶液に重クロム酸アンモニウム1.0部を添加して均一に攪拌して水溶液とし、次に該水溶液に、下記表1に記載のように多価アルコールA-1～A-6の各々を添加して、均一によく攪拌混合して、本発明の感光性組成物P1～P6を調製した。

表1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
組成物	P1	P2	P3	P4	P5	P6
多価アルコール (添加部数)	A-1 (2)	A-2 (1)	A-3 (1)	A-4 (2)	A-5 (2)	A-6 (2)

【 0 0 2 8 】

実施例 7 ～ 1 2 （感光性組成物の調製方法）

PVAを鹸化率80.0モル%、平均重合度300のPVAに代えて、それ以外は上記実施例1～6と同様にして、下記表2に記載の本発明の感光性組成物P

7～P 1 2 を調製した。

表 2

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
組成物	P7	P8	P9	P10	P11	P12
多価アルコール (添加部数)	A - 1 (2)	A - 2 (1)	A - 3 (1)	A - 4 (2)	A - 5 (2)	A - 6 (2)

【 0 0 2 9 】

実施例 1 3 ～ 1 8 (感光性組成物の調製方法)

P V A を 鹼 化 率 9 8 . 0 モ ル % 、 平 均 重 合 度 5 0 0 の も の に 代 えて、それ以外
は 上 記 実 施 例 1 ～ 6 と 同 様 に し て、下 記 表 3 の 本 発 明 の 感 光 性 組 成 物 P 1 3 ～ P
1 8 を 調 製 し た。

表 3

	実施例					
	13	14	15	16	17	18
組成物	P13	P14	P15	P16	P17	P18
多価アルコール (添加部数)	A - 1 (2)	A - 2 (1)	A - 3 (1)	A - 4 (2)	A - 5 (2)	A - 6 (2)

但し、表 1 ～ 3 において

- A - 1 : ジエチレングリコール、
- A - 2 : プロピレングリコール、
- A - 3 : トリメチレングリコール、
- A - 4 : エチレングリコール、
- A - 5 : ポリエチレングリコール、
- A - 6 : グリセリンを示す。

【 0 0 3 0 】

比較例 1 ～ 3 (感光性組成物の調製方法)

ジエチレングリコールを添加しないことを除き、実施例 1、実施例 7、実施例 13 と同様にして比較例の感光性組成物 P 19 ～ 21 を調製した。

【0031】

実施例 19 ～ 36 (M1 ～ M18) (組成物 P 1 ～ P 18 を使用したシャドウマスクの製造) および比較例 1 ～ 3 (M19 ～ M21) (組成物 P 19 ～ P 21 を使用したシャドウマスクの製造)

上記の各々の実施例および比較例の感光性組成物を脱脂処理したインバー材 (Fe 64 / Ni 36、150 μ m) に、スピンコーターにより膜厚 5 μ m (乾燥膜厚) になるように各々両面に塗布し、50 ～ 90℃で 5 分間オーブン中で乾燥してレジスト膜を調製した。次に、レジスト膜面にシャドウマスク用のパターンマスクを真空密着させ、超高圧水銀灯により露光し、露光後、40℃の純水にてスプレー現像した。現像後、得られたエッチングマスクを無水クロム酸の 3% 水溶液に浸漬後、120 ～ 150℃にて熱処理することによって硬膜処理した。硬膜後、塩化第 2 鉄水溶液 (48 ボーメ、70℃) にて金属基板の両面をスプレーエッチングを行ない、金属基板に凹部孔を貫通させた。貫通後、その金属基板を 90℃に加熱した水酸化ナトリウム水溶液にて浸漬して、エッチングマスクを剥離除去、水洗してシャドウマスクを得た。

【0032】

前記実施例および比較例の感光性組成物を使用し、上記のシャドウマスク製造工程における金属基板に形成したレジスト膜の各々について、それらの感度を下記の測定方法により評価した。

【0033】

(感度の測定方法) (露光量)

上記のシャドウマスク金属基板上のレジスト膜にシャドウマスク用のパターンマスクの代わりにコダック社製ステップタブレット No. 2 を介して露光し、現像後に残存しているステップ段数が 5 段となる露光量を測定した。評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 3 4 】

表 4 -

実施例 ／比較例	組成物	レジスト膜	ステップ感度5段となる露光量 (mJ/cm ²)
実施例 19	P1	M1	500
実施例 20	P2	M2	4,000
実施例 21	P3	M3	2,000
実施例 22	P4	M4	4,000
実施例 23	P5	M5	500
実施例 24	P6	M6	300
実施例 25	P7	M7	1,000
実施例 26	P8	M8	5,000
実施例 27	P9	M9	3,000
実施例 28	P10	M10	5,000
実施例 29	P11	M11	1,000
実施例 30	P12	M12	800
実施例 31	P13	M13	500
実施例 32	P14	M14	4,000
実施例 33	P15	M15	2,000
実施例 34	P16	M16	4,000
実施例 35	P17	M17	1,000
実施例 36	P18	M18	500
比較例 1	P19	M19	8,000
比較例 2	P20	M20	10,000
比較例 3	P21	M21	8,000

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

本発明の感光性組成物は、レジスト材として感度が優れており、露光時間の短縮や露光エネルギー量の削減およびシャドウマスクの製品の生産効率の向上を可能とする。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のPVA系感光性組成物が有する優れた解像度を保持したまま、優れた感度とを有し、露光時間を短縮させて製品の生産性を向上させることができるPVA系感光性組成物、および該感光性組成物を用いるシャドウマスクの製造方法を提供すること。

【解決手段】 重クロム酸塩および／またはクロム酸塩と、ポリビニルアルコールと、多価アルコールとを水中に含有することを特徴とする感光性組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183923]

1. 変更年月日	1991年11月14日
[変更理由]	名称変更
住 所	神奈川県横浜市緑区青砥町450番地
氏 名	ザ・インクテック株式会社